

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(19)



(11)

EP 1 010 718 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
21.06.2000 Patentblatt 2000/25

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08J 3/215, C08L 21/00,  
C08K 9/06

(21) Anmeldenummer: 99123062.4

(22) Anmeldetag: 20.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.12.1998 DE 19858706

(71) Anmelder:  
PKU Pulverkautschuk Union GmbH  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:  
• Görl, Udo, Dr.  
45657 Recklinghausen (DE)  
• Stober, Reinhard, Dr.  
63594 Hasselroth (DE)  
• Lauer, Hartmut  
63628 Bad Soden Salmünster (DE)  
• Ernst, Uwe  
45768 Marl (DE)

### (54) Kautschukpulver (compounds) und Verfahren zu deren Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft feinteilige, pulverförmige und füllstoffhaltige Kautschuke, die weitere für die Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen notwendige Verarbeitungs- und Vulkanisationshilfsmittel enthalten, auch nach einer mechanischen Belastung resistent sind, und ein Verfahren zu deren Herstellung, bei dem man das Kautschukpulver innerhalb von zwei Fällungsschritten gewinnt, und die Verwendung dieser Pulver zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmischungen.

Die eingesetzten Füllstoffe, bei denen es sich sowohl um gefällte Kieselsäuren als auch im Kautschukbereich bekannte Ruße handelt, sind gegebenenfalls vor allem im Hinblick auf die Kieselsäuren durch Organosiliciumverbindungen an der Oberfläche modifiziert.

EP 1 010 718 A1

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Kautschukpulver, die neben den Kautschukanteilen auch weitere für die Herstellung der vulkanisierbaren Kautschukmischung wichtige Bestandteile enthalten.

5 [0002] Enthält das Kautschukpulver neben den Bestandteilen des Grundbatches auch die Vernetzungsschemikalien (Beschleuniger, Schwefel) spricht man von Full Compounds. Besteht das Kautschukpulver insbesondere aus den Bestandteilen des Grundbatches spricht man von Semi-Compounds. Mischformen zwischen diesen Stadien sind ebenso geeignet.

10 [0003] Über Ziel und Zweck des Einsatzes von Kautschukpulvern (Pulverkautschuk), sowie über Verfahren zu ihrer Herstellung ist eine Vielzahl von Publikationen erschienen.

[0004] Die Erklärung für das Interesse an pulverförmigen Kautschuken ergibt sich aus der Verarbeitungstechnik der Gummiindustrie. Dort werden die Kautschukmischungen mit einem hohen Aufwand an Zeit, Energie und Personal hergestellt. Hauptgrund dafür ist, daß der Rohstoff Kautschuk ballenförmig vorliegt.

15 [0005] Die Zerkleinerung des Ballens, die innige Vermischung mit Füllstoffen, Mineralölweichmachern und Vulkanisationshilfsmitteln erfolgt auf Walzen oder in Innenmischern in mehreren Verfahrensstufen. Zwischen den Stufen wird die Mischung im allgemeinen gelagert. Den Innenmischern bzw. Walzen werden Extruder-Pelletizer oder Extruder-Roller dies nachgeschaltet.

Aus dieser sehr aufwendigen Technik der Kautschuk-Verarbeitung kann nur eine völlig neue Verarbeitungstechnologie herausführen.

20 [0006] Es wird daher seit längerem der Einsatz rieselfähiger Kautschukpulver diskutiert, weil sich damit die Möglichkeit ergibt, Kautschukmischungen wie thermoplastische Kunststoffpulver einfach und schnell verarbeiten zu können.

[0007] Aus der DE-PS 2822 148 ist ein Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, füllstoffhaltigen Kautschuks bekannt.

25 [0008] Man setzt gemäß dieser Patentschrift einer Kautschuk-Latex, Kautschuk-Lösung oder der wässrigen Emulsion eines Kautschuks eine wässrige Füllstoffemulsion zu und füllt das gewünschte Kautschukpulver aus.

Um die nach diesem Verfahren erhaltenen, korngroßenabhängigen Füllstoffgehalte zu vermeiden, wurden Varianten angemeldet, die als DE-PS 3723 213 und DE-PS 3723 214 zum Stand der Technik gehören.

30 Gemäß DE-PS 3723 213 wird in einem zweistufig ablaufenden Verfahren zuerst eine Menge  $\geq 50\%$  des Füllstoffs in das Kautschukpulverpartikel integriert. Im zweiten Schritt wird der Rest des Füllstoffs auf das sogenannte Kautschukgrundkorn aufgezogen.

Dies kann als eine Variante des Puderns angesehen werden, da keine Bindung zwischen Füllstoff und Kautschuk entsteht.

35 [0009] Wie E.T. Italiaander (Vortrag 151. Technische Tagung der Rubber Div. der ACS, Anaheim, Kalifornien, 6. - 9. Mai 1997(GAK 6/1997 (50) 456-464) aber feststellt, ist ungeachtet der großen Zukunft, die im Delphi-Report (Delphi Report „Künftige Herstellverfahren in der Gummiindustrie“ Rubber Journal, Vol. 154, Nr. 11, 20-34 (1972)) für pulverförmigen und granulierten Kautschuk vorausgesagt wurde, und zahlreicher Versuche, die von namhaften Polymerherstellern ab Mitte der siebziger Jahre bis in die frühen achtziger Jahre zur Herstellung von pulverförmigen NBR, SBR-RuB-Masterbatches und granuliertem NR unternommen wurden, die Standard-Lieferform von Polymeren der Kautschukballen geblieben.

40 [0010] Ein Nachteil der bekannten Verfahren liegt zum einen darin, daß für die Einstellung des für die Qualität des Endprodukts als notwendig erachteten Korngrößendurchmessers der Füllstoffteilchen  $10\text{ }\mu\text{m}$  ein Mahlvorgang notwendig ist.

[0011] Dieser bedingt aber nicht nur einen hohen Energieaufwand, sondern verursacht auch eine Schädigung der Füllstoffstruktur, die neben der aktiven Oberfläche eine wichtige Kenngröße für die Wirksamkeit in der Gummianwendung darstellt.

[0012] Zum anderen leidet die Handhabbarkeit der Produkte nach dem Stand der Technik darunter, daß die Partikel bei der Lagerung miteinander verkleben.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein feinteiliges Kautschukpulver (Pulverkautschuk), das

- a) eine Kautschukmatrix enthält und zusätzlich
- b) einen oder mehrere der aus der Kautschukindustrie bekannten weißen und/oder schwarzen Füllstoffe, gegebenenfalls mit einer oder mehreren der Organosiliciumverbindungen der Formeln (I), (II) oder (III) modifiziert,
- c) einen oder mehrere der zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten bekannten Zusätze

55 [0014] Der (die) Füllstoffe(e) kann (können) insgesamt oder zum Teil in vormodifizierter Form eingesetzt oder während des vorliegenden Verfahrens modifiziert worden sein.

[0015] Das Produkt wird je nach Fertigungstiefe (Art der zugegebenen Mischungsbestandteile) als Semi-, bzw. als Full Compound bezeichnet.

[0016] Das Kautschukpulver enthält insbesondere dann die Organosiliciumverbindungen in mit dem Füllstoff umgesetzter Form, wenn ein silikatischer Füllstoff, insbesondere eine gefällte Kieselsäure eingesetzt wird.

[0017] Der Korngrößenbereich der erfindungsgemäßen Kautschukpulver liegt im allgemeinen zwischen 0,05 und 10 mm, im besonderen zwischen 0,5 und 2 mm.

[0018] Die erfindungsgemäßen Pulver weisen ein engeres und zu kleineren Teilchengrößen verschobenes Spektrum auf, als aus dem Stand der Technik hervorgeht (Kautschuk + Gummi + Kunststoffe 7, 28 (1975) 397-402). Dieser Umstand erleichtert die Verarbeitung der Pulver. Aufgrund des Herstellverfahrens findet sich auch kein korngrößenabhängiger Füllstoffanteil in den einzelnen Partikeln.

Die pulvelförmigen Kautschuke enthalten von 20 bis 250 phr, insbesondere von 50 bis 100 phr Füllstoff (phr: parts per hundred parts of rubber), des gegebenenfalls zum Teil oder insgesamt unter Verwendung der im Kautschuksektor bekannten Organo-siliciumverbindungen gemäß den Formeln (I), (II) oder (III) vor dem erfindungsgemäßen Verfahren an der Oberfläche modifiziert wurde.

Als Kautschuktypen geeignet haben sich folgende Spezies gezeigt, einzeln oder im Gemisch miteinander: Naturkautschuk, Emulsions-SBR mit einem Styrolanteil von 10 bis 50 %, Butyl-Acrylnitril-Kautschuk, Butylkautschuk, Terpolymere aus Ethylen, Propylen (EPM) und nicht konjugierte Diene (EPDM), Butadienkautschuk, SBR, hergestellt nach dem Lösungspolymerisationsverfahren, mit Styrolgehalten von 10 bis 25 %, sowie Gehalten an 1,2-Vinylbestandteilen von 20 bis 55 % und Isoprenkautschuk, insbesondere 3,4-Polyisopren.

[0019] Neben den genannten Kautschuken kommen folgende Elastomere, einzeln oder im Gemisch, in Frage:

Carboxylkautschuk, Epoxidkautschuk, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuk, Kautschuk aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Epichlorhydrine, gegebenenfalls auch chemisch modifizierter Naturkautschuk, wie z. B. epoxidierte Typen.

Als Füllstoffe werden im allgemeinen die aus der Kautschukverarbeitung bekannten Ruße und weißen Füllstoffe synthetischer Natur, wie z. B. gefällte Kieselsäuren oder natürliche Füllstoffe, wie z. B. Kieselkreide, Clays usw. zusätzlich verwendet.

[0020] Besonders geeignet sind Ruße, wie sie allgemein in der Kautschukverarbeitung eingesetzt werden.

[0021] Dazu gehören Furnaceruße, Gas- und Flammruße mit einer Jodadsorptionszahl 5 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, einer CTAB-Zahl von 15 bis 600 m<sup>2</sup>/g, einer DBP-Adsorption von 30 bis 400 ml/100 g und einer 24 M4 DBP-Zahl von 50 bis 370 ml/100 g in einer Menge von 5 bis 250 Teilen, insbesondere 20 bis 150 Teilen, auf 100 Teile Kautschuk, insbesondere 40 bis 100 Teile.

[0022] Geeignet sind ebenso die aus dem Kautschuksektor bekannten silikatischen Füllstoffe synthetischer oder natürlicher Herkunft, insbesondere gefällte Kieselsäuren.

[0023] Diese besitzen im allgemeinen eine nach der bekannten BET-Methode bestimmte N<sub>2</sub>-Oberfläche von 35 bis 700 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Oberfläche von 30 bis 500 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl von 150 bis 400 ml/100g. Das erfindungsgemäße Produkt enthält diese Kieselsäuren in einer Menge von 5 bis 250 Teilen, insbesondere 20 bis 100 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk.

[0024] Handelt es sich um weiße Naturfüllstoffe, wie Clays oder Kieselkreiden mit einer N<sub>2</sub>-Oberfläche von 2 bis 35 m<sup>2</sup>/g setzt man diesen in einer Menge von 5 bis 350 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, ein.

[0025] Geeignet sind auch Pulver, die einen oder mehrere der oben genannten Füllstoffe im Gemisch enthalten.

[0025] Neben den nicht modifizierten Füllstoffen der genannten Art werden gegebenenfalls zusätzlich modifizierte Füllstoffe bei der Herstellung der hier beanspruchten Kautschukpulver eingesetzt.

[0026] Der Anteil an nicht modifizierten Füllstoffen hängt von der speziell herzustellenden Mischung ab.

In jedem Fall beläuft sich die Gesamtmenge an Füllstoff auf 20 bis 250 phr. Diese besteht im allgemeinen zu 100 %, insbesondere zu 30 bis 100 %, bevorzugt 60 bis 100 %, aus den nicht modifizierten Füllstoffen: Kieselsäure und/oder Ruß. Für die Modifizierung der Oberflächen setzt man im allgemeinen Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln

[R<sup>1</sup><sub>n</sub>(RO)<sub>3-n</sub> Si-(Alk)<sub>m</sub>-(Ar)<sub>p</sub>]<sub>q</sub>[B] (I).

R<sup>1</sup><sub>n</sub>(RO)<sub>3-n</sub> Si-(Alk) (II).

oder (III)

R<sup>1</sup><sub>n</sub>(RO)<sub>3-n</sub> Si-(Alkenyl)

ein,  
in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NR<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -S<sub>x</sub> (wenn q = 2)

5 R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest,  
wobei alle Rest R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,  
bevorzugt eine Alkylgruppe,

10 R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,

n: 0; 1 oder 2,

15 Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

20 p: 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

25 Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

30 [0027] Modifizierte Füllstoffe, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, werden z. B. in der EP-B 0442 143, der EP-B 0177 674 und insbesondere in Form von Granulaten in der EP-A 0795 579 (weiße Füllstoffe) bzw. in der EP-B 0519 188 (Ruß) beschrieben.

35 [0028] Als geeignet haben sich für die Vormodifizierung oder den Zusatz zur Füllstoffsuspension insbesondere die Bis(alkoxysilylalkyl)-oligosulfane der Typen Bis(trialkoxysilylpropyl)-tetrasulfan-und -disulfan erwiesen.

[0029] Die aus den genannten Anmeldungen bzw. Patenten bekannten modifizierten Füllstoffe bzw. die dort genannten Organosiliciumverbindungen werden ausdrücklich als Bestandteil der beanspruchten Zusammensetzungen mit in die vorliegende Anmeldung einbezogen.

40 [0030] Die erfindungsgemäßen Kautschukpulver enthalten neben den bereits genannten Füllstoffen insbesondere bekannte Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel wie Zirkoxid, Zinkstearat, Stearinäure, Polyalkohole, Polyamine, Harze, Wachse, Weichmacheröle, Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder Sauerstoff und Ozon, Verstärkerharze, Flammeschutzmittel wie z. B. Al(OH)<sub>3</sub> und Mg(OH)<sub>2</sub>, Pigmente, verschiedene Vernetzungsschemikalien und Beschleuniger und gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen, bevorzugt Schwefel in mit oberflächenaktiven Substanzen versetzten Modifikationen, wie er kommerziell verfügbar ist.

45 [0031] Die Bestimmung der Korngröße erfolgt aus der Füllstoffsuspension.

[0032] In einer besonders bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen sämtliche der eingesetzten Feststoffe vor dem Ausfällen der Kautschukpartikel aus der Suspension in einer Korngröße <50 µm, bevorzugt <10 µm vor. Gegebenenfalls kann es aufgrund der Herstellung zu Agglomeratbildung kommen, die jedoch das Verarbeitungsverhalten nicht negativ beeinflussen.

50 [0033] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger, füllstoffhaltiger Kautschukpulver durch Ausfällen aus wasserhaltigen Mischungen, die gegebenenfalls mit Organosiliciumverbindungen modifizierten, feinteiligen(n) Füllstoff(e), (Ruß und/oder silikatischer Füllstoff) wasserlösliche Salze eines Metalls der Gruppen IIa, IIb, IIIa und VIII des periodischen Systems der Elemente und einen Kautschuklatex oder die wässrige Emulsion einer Kautschuklösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) ≥50 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% der vorgesehenen Menge des feinteiligen Füllstoffs, bevorzugt in Form einer wässrigen Suspension mit einem Gehalt von 2 bis 15 Gew.-% in Wasser, gegebenenfalls mit einer der für

5 die Modifizierung der Füllstoffoberfläche vorgesehenen Menge einer oder mehrerer der Organosiliciumverbindungen gemäß den Formeln (I), (II) oder (III) in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, insbesondere, wenn es sich um einen silikatischen Füllstoff, bevorzugt gefällte Kieselsäure handelt, und/oder  $\geq 50$  Gew.-% aber weniger als 100 Gew.-% einer zumindest zum Teil mit einer oder mehreren der Organosiliciumverbindungen (Formeln (I), (II) oder (III)) an der Oberfläche modifizierten Füllstoffs, insbesondere in Gegenwart eines Emulgators mit einem Kautschuklatex oder einer wässrigen Emulsion einer Kautschuklösung vermischt und den pH-Wert der Mischung auf einen Wert im Bereich von 7,5 bis 6,5, insbesondere durch Zusatz einer Lewis-Säure, absenkt (erste Stufe).

10 b) den restlichen Anteil (Splitting Anteil) der oben genannten feinteiligen Füllstoffe, gegebenenfalls zusammen mit der zur Modifizierung der Füllstoffoberfläche vorgesehenen Restmenge an Organosiliciumverbindungen der Formeln (I), (II) oder (III), in Form einer Suspension, zusetzt den pH-Wert, insbesondere durch Zusatz einer Lewis-Säure auf einen Wert im Bereich  $< 6,5$  bis  $\sim 5$ , bevorzugt  $\sim 5,5$  absenkt, so daß der in der Mischung befindliche Kautschuk zusammen mit dem Füllstoff vollständig ausfällt (zweite Stufe).

15 c) den ausgefällten Feststoff mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt,

d) ihn gegebenenfalls wäscht und

20 e) trocknet.

[0034] Die Organosiliciumverbindungen werden insbesondere bei Verwendung von silikatischen Füllstoffen, bevorzugt Kieselsäuren, eingesetzt.

[0035] Das Fällverfahren wird im allgemeinen bei Raumtemperatur, insbesondere bei 20 bis  $80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

25 [0036] Die Mengen an Füllstoff und Kautschuk werden entsprechend dem gewünschten Füllgrad des resultierenden Kautschuks je nach Anwendung abgestimmt.

[0037] Bei einem Gesamtanteil von  $\geq 80$  Teilen Füllstoff phr setzt man in der zweiten Stufe 1 bis 10 Gew.-% des Füllstoffs als restlichen Anteil zu.

30 [0038] Ein Verkleben der hergestellten Partikel erfolgt auch unter Druck, wenn z. B. mehrere Säcke aufeinanderliegen, nicht.

[0039] Diese „Inertisierung“ der Oberfläche ist nicht zu verwechseln mit dem bekannten Pudern von Klebrigen Pulvern mit Füllstoffen. Diese nur oberflächlich haftenden Füllstoffe werden bei der mechanischen Beanspruchung, z. B. in Förderanlagen oder beim Silieren schnell abgelöst. Das Verkleben und Verklumpen der feinteiligen Pulver, das es zu verhindern gilt, tritt dann trotz des Puderns ein. Im Unterschied zu den nach dem Stand der Technik bekannten, oberflächlich mit Füllstoffen als Fließhilfsmittel belegten Klebrigen Partikeln handelt es sich erfahrungsgemäß um eine Inkorporation von Füllstoffteilchen in die Oberfläche während des Fällprozesses zur Herstellung des pulverförmigen Kautschuks. In Abhängigkeit vom Füllungsgrad mit einem oder mehreren der oben genannten Füllstoffe wird die sinnvolle Verteilung zwischen Partikelinnerem und einem mit diesem verbundenen äußeren Bereich eingestellt.

35 [0040] Bei einem Produkt mit hohem Füllungsgrad ( $\geq 80$  Teile Füllstoff pro hundert Teilen Kautschuk) sind im äußeren Kernbereich bevorzugt nur 1 bis 10 Teile dieser Füllstoffmenge eingebunden.

40 [0041] Zwischen diesen Anteilen bewegen sich im allgemeinen die Verteilungen des Füllstoffs im Innern der Partikel und in dem sogenannten Randbereich.

[0042] Je höher der Gesamtgehalt an Füllstoff ist, desto weniger muß die Klebrigkeit des Pulvers durch eine erhöhte Konzentration der Füllstoff im Randbereich unterbunden werden.

45 [0043] Diese Anteile des Füllstoffs sind erfahrungsgemäß nicht äußerlich auf die einzelnen Kautschukpartikel aufgezogen (s. DE-PS 37 23213), sondern in die Kautschukoberfläche integriert.

50 [0044] Diese Füllstoffverteilung und die Art der Bindung der Füllstoffe in der Kautschukmasse bewirken die hohe Fließfähigkeit der erfahrungsgemäßen Pulver und verhindern das Verkleben während der Lagerung der Pulver, ohne daß diese Eigenschaften durch mechanische Belastungen beim Fördern, Silieren etc. verlorengehen.

[0045] Als Füllstoffe setzt man die obengenannten Rüße in feinteiliger Form (fluffy) ein, die im allgemeinen einen mittleren Korngrößendurchmesser von 1 bis  $9 \mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis  $8 \mu\text{m}$  aufweisen, bevor sie suspendiert sind.

55 [0046] Dies erleichtert die Dispersion, so daß man ohne hohen Energieaufwand zu wässrigen Suspensionen mit Füllstoffpartikeln eines mittleren Teilchendurchmessers deutlich kleiner als  $10 \mu\text{m}$  gelangt. Gefällte Kieselsäure kann vorteilhaft in Form eines salzfrei gewaschenen Filterkuchens eingesetzt werden.

[0047] Als Metallsalze kommen solche in Frage, die von Elementen der Gruppen IIa, IIb, IIIa und VIII des periodischen Systems bestehen.

schen Systems der Elemente stammen. Diese Gruppeneinteilung entspricht der alten IUPAC-Empfehlung (siehe Periodisches System der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1985) Typische Vertreter sind Magnesiumchlorid, Zinksulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Eisensulfat, Kobaltnitrat und Nickelsulfat, wobei die Salze des Aluminiums bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat.

5 Die Salze werden in einer Menge von 0,1 bis 6,5 Gewichtsteilen, bevorzugt in Form einer wäßrigen Lösung pro 100 Gewichtsteile Kautschuk eingesetzt. Zur Einstellung des definierten pH-Werte geeignete Säuren sind in erster Linie Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, wobei die Schwefelsäure besonders bevorzugt ist. Eingesetzt werden können aber auch Carbonsäuren, wie z. B. Armeisen- und Essigsäure.

10 [0048] Die Menge an Säure richtet sich nach der Art und Menge des wasserlöslichen Metallsalzes, des Füllstoffs, des Kautschuks und des gegebenfalls vorhandenen Alkalisilikats. Sie läßt sich durch einige orientierende Versuche leicht ermitteln.

15 [0049] Nach einer bevorzugten Ausführungform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich noch bis zu 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) in Form einer Alkalisilikatlösung, vorzugsweise als Wasserglas mit einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Molverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 4, eingesetzt. Die Alkalisilikatlösung kann dabei sowohl der Kautschukkomponente als auch der Füllstoff-Suspension zugesetzt werden. Bevorzugt ist die Zugabe zur Kautschukkomponente, besonders bei der kontinuierlichen Fahrweise.

20 [0050] Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt:

25 Zunächst wird eine Füllstoff-Suspension in der Weise hergestellt, daß man einen Teil, vorzugsweise ≥50 %, des im Endprodukt enthaltenen, gegebenenfalls zum Teil mit Verbindungen gemäß den Formeln (I), (II) oder (III) an der Oberfläche modifizierten Füllstoffs zusammen mit dem Metallsalz und gegebenenfalls der Alkalisilikatlösung in Wasser dispergiert. Die Menge des insgesamt eingesetzten Wassers richtet sich nach der Art des Füllstoffs und dem Aufschlußgrad. Im allgemeinen liegen die nicht wasserlöslichen Bestandteile des Füllstoffs bei etwa 6 Gewichtsprozent. Dieser Wert stellt keine bindende Beschränkung dar und kann sowohl unter- als auch überschritten werden. Der maximale Gehalt wird durch die Pumpbarkeit der Suspension beschränkt.

30 [0051] Die so hergestellte Füllstoffsuspension wird anschließend mit dem gegebenfalls Alkalisilikatlösung enthaltenden Kautschuk-Latex oder der gegebenfalls Alkalisilikatlösung enthaltenden wäßrigen Emulsion einer Kautschuk-Lösung innig vermischt. Dazu eignen sich bekannte Rühraggregate, wie z. B. Propeller-Rührer.

35 [0052] Nach dem Vermischen wird unter Aufrechterhaltung des Rührvorganges mit Hilfe einer Säure in der ersten Stufe ein pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 6,5 eingestellt. Dabei fällt ein Kautschukgrundkorn mit einem homogenen Füllstoffgehalt an. Die Größe dieses Grundkorns wird durch die gewählte Metallsalzmenge im Bereich von 0,1 bis 6,5 phr gesteuert. Die Steuerung vollzieht sich so, daß mit der niedrigsten Menge an Metallsalz die größte Körnung erhalten wird.

40 [0053] Der Feststoffgehalt der eingesetzten Latices beläuft sich im allgemeinen auf 20 bis 25 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der Kautschuklösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 35 Gew.-%, der der Kautschukemulsionen im allgemeinen 5 bis 30 Gew.-%.

45 [0054] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

40 [0055] Das ausgefällte Kautschukpulver wird vorteilhaft mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und dann auf einen Restwassergehalt von im allgemeinen ≤1 % getrocknet, insbesondere in einem Wirbelbettrockner.

45 [0056] Während des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden der Suspension im allgemeinen neben den bevorzugt eingesetzten bekannten Emulgatoren, wie z. B. Fettalkoholpolyethylenglykolethern in einer bevorzugten Ausführungsform weitere Verarbeitungs- und gegebenfalls Vulkanisationshilfsmittel in einer Menge oder auch geringer zugesetzt, wie sie vulkanisierbare Kautschukmischungen in der Regel enthalten.

50 [0057] Dabei handelt es sich um bekannte

a) Aktivatoren, wie z. B. Stearinsäure, um

55 b) Alterungsschutzmittel

c) Verarbeitungshilfsmittel, wie Harze und/oder Wachse,

die im allgemeinen jeweils in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Kautschukanteil, der Füllstoffsuspension direkt oder mit der Latexemulsion(-lösung) zugesetzt werden.

55 Weitere wichtige Zusätze stellen die Vulkanisationsbeschleuniger dar. Diese werden insbesondere ausgewählt aus den Klassen der Sulfenamide, Mercapto- und Sulfidbeschleuniger, sowie der Thiazime, Thiocarbamate und Amine und im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den

Kautschukanteil, der Füllstoffsuspension direkt oder mit der Latexemulsion(-lösung) in feinverteilter Form oder in einem mit dem Kautschuk verträglichen, bekannten Öl zugesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform vermischt man das die oben genannten Bestandteile enthaltene Kautschukpulver mit den Beschleunigersubstanzen oder man sprüht diese z. B. in einem Öl gelöst auf das Kautschukpulver auf.

5 [0058] Gegebenenfalls mischt man den zur Vulkanisation notwendigen Schwefel, insbesondere in einer feinteiligen (5 bis 45 µm) und mit oberflächenaktiven Substanzen versetzten Modifikation in einer Menge von 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den Kautschukanteil, der Suspension oder dem Kautschukpulver zu.

10 [0059] Gegebenenfalls setzt man auch nichtionogene, kationische oder anionische Tenside als oberflächenaktive Substanzen zu. Insbesondere dann, wenn man in die Füllstoffsuspension Organosiliciumverbindungen eindosiert.

15 [0060] Eine besondere Eignung findet sich bei der Verwendung von feinteiligen festen Verbindungen. Der Korngrößenbereich der oben genannten Stoffe liegt im allgemeinen unter 50 µm, insbesondere 10 µm.

20 [0061] Dies ermöglicht die bestmögliche Verteilung in den erfindungsgemäßen Kautschukpulvern, die mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Von besonderer Bedeutung für die spätere Verwendung ist auch das Einmischen der allgemein bekannten Zinksalze, insbesondere des Zinkoxids, in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den Kautschukanteil.

25 [0062] Bevorzugt setzt man ein Zinkoxid mit einer spez. Oberfläche zwischen 20- und 50 m<sup>2</sup>/g ein. Diese Eigenschaft ist verbunden mit den oben angegebenen Korngrößenbereich <50 µm, insbesondere <10 µm.

Sollten jedoch nur oder zum Teil Zusätze mit einem darüber liegenden Korngrößenbereich zur Verfügung stehen, ist es nach dem Stand der Technik möglich, die vor Zusatz des Kautschukanteils vorliegenden, wässrigen Suspensionen durch bekannte geeignete Mahlaggregate zu schleusen.

30 Man erhält anschließend Suspensionen mit Feststoffen der gewünschten Korngrößenverteilung.

[0063] In einer besonderen Ausführungsform enthält die Suspension, aus der das erfindungsgemäße Kautschukpulver ausgefällt wird, zusätzlich ein als Verarbeitungshilfe in der Kautschukindustrie bekanntes Weichmacheröl. Dieses dient u. a. dazu, das Verarbeitungsverhältnis der plstiizierten Rohmischung (Spritzverhalten, Extrudierverhalten) zu verbessern und wird entweder mit dem Kautschuklatex (-Emulsion, Lösung) oder der Suspension getrennt zugesetzt.

35 [0064] Die erfindungsgemäßen feinteiligen Kautschukpulver werden zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmischungen verwendet.

Dabei sind die zur Mischungsherstellung notwendigen Bestandteile bevorzugt sämtlich im Kautschukpulver enthalten.

40 [0065] Sie können jedoch auch mit anderen üblichen Kautschuken, Vulkanisationshilfsmitteln und Füllstoffen zusätzlich vermischt werden, wenn dies für die Eigenschaften des gewünschten Vulkanisats erforderlich ist.

[0066] Es gelingt erfindungsgemäß, feinteilige gegebenenfalls modifizierte Füllstoffe und weitere für die Vulkanisation notwendige Bestandteile enthaltende Kautschukpulver direkt herzustellen, die rieselfähig sind und auch nach mechanischer Beanspruchung (z. B. Fördern, Verpacken) rieselfähig bleiben.

45 Aufgrund der Feinteiligkeit sind keine weiteren Mahl- oder sonstige Zerkleinerungsmaßnahmen notwendig, um feinteilige Produkte zu erhalten.

50 [0067] Die erhaltenen feinteiligen Kautschukpulver (Semi- und Full Compounds), lassen sich leicht verarbeiten und führen zu Vulkanisaten mit verbesserten Eigenschaften.

## 40 Herstellungsbeispiele

## Beispiel I

Herstellung eines Halbcompounds in Pulverform auf Basis E-SBR, N234 und Zuschlägen

45 [0068] Unter Röhren wird eine stabile Dispersion aus 5,6 kg N234, 1 kg ZnO aktiv, 2,2 kg Öl, 96 g Marlipal 1618/25, je 0,2 kg Stearinsäure, 6 PPD und TMQ, 0,6 kg Rhenosin C 90 in 134,4 L Wasser hergestellt. Die Dispersion wird mit 95,69 kg einer 20,9%igen E-SBR Latexemulsion unter intensivem Röhren vermischt. Die Gesamtmischung wird durch Zugabe einer ca. 10%igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lsg auf einen pH-Wert von 6,5 abgesenkt und dadurch die Fällung ausgelöst. Bei diesem pH-Wert setzt man nochmals eine stabile Dispersion aus 4 kg N 234 und 96,0 L VE-Wasser zu, und senkt den pH-Wert anschließend unter weiterer  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Zugabe auf 6,0 ab. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1%. Das pulverförmige Fertigprodukt enthält 100 Teile E-SBR und 48 Teile N234 und sämtliche Zuschlagstoffe. (H-EPB I)

55

*non fonctionnel*  
CB  
*Latex emulsion*

Beispiel II

Herstellung eines Fullcompounds in Pulverform auf Basis E-SBR, N234 und Zuschlägen

5 [0069] Unter Rühren wird zunächst eine stabile Dispersion aus 5,6 kg N234, 1 kg ZnO aktiv, 96g Marlipal 1618/25, 0,32 kg Schwefel und 0,04 kg MBTS mit 126,6L VE-Wasser hergestellt. Ebenso wird eine Öl-Lösung aus 2,2 kg Öl, je 0,2 kg Stearinsäure, 6 PPD und TMQ, 0,6 kg Rhenosin C90, 0,32 kg TBBS hergestellt und auf 75°C erhitzt. Die Öl-Lösung wird mit 95,69 kg einer 20,9%igen E-SBR Latex Emulsion unter intensivem Rühren vermischt. Im Anschluß gibt man die oben genannte stabile Dispersion zum Latex-Öl-Gemisch. Der pH-Wert des Gemisches wird anschließend durch Zugabe einer ca. 10%igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lsg. auf einen Wert von 6,5 abgesenkt ( Beginn der Fällung ). Bei diesem pH-Wert wird die Fällung unterbrochen und man setzt nochmals eine stabile Dispersion aus 4 kg N 234 und 96,0 L VE-Wasser dem Reaktionsgemisch zu. Diesem Verfahrensschritt folgt eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 5,5 mit Zugabe weiterer  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Mengen. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1%. Das pulverförmige Fertigprodukt enthält 100 Teile E-SBR und 48 Teile N234 und sämtliche Zuschlagstoffe. ( F-EPB II )

Beispiel III

Herstellung eines Halbcompounds in Pulverform auf Basis E-SBR, Kieselsäure und Zuschlägen

20 [0070] Unter Rühren wird eine stabile Dispersion aus 12 kg Ultrasil 7000, 0,98 kg Si 69, 0,6 kg ZnO aktiv, 120 g Marlipal 1618/25 mit 108 L VE-Wasser hergestellt. Ebenso wird eine Öl-Lösung aus 5 kg Öl, 0,2 kg Stearinsäure, 0,3 kg 6 PPD, 0,2 kg Protector G 35 hergestellt und auf 75°C erhitzt. Die Öl-Lösung wird mit 95,69 kg einer 20,9%igen E-SBR Latex Emulsion unter intensivem Rühren vermischt. Im Anschluß gibt man die oben genannte stabile Dispersion zum Latex-Öl-Gemisch. Durch Zugabe einer ca. 10%igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lsg. wird der pH-Wert auf einen Wert von 7 abgesenkt. Nach Absenkung des pH-Wertes auf 7 setzt man nochmals eine stabile Dispersion aus 3 kg Ultrasil 7000, 240g Si 69, 40g Marlipal und 27 L VE-Wasser zu. Nach dem man die Dispersion zugesetzt hat, senkt man den pH-Wert weiter auf 5,5 mittels  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ab. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1%. Das pulverförmige Fertigprodukt enthält 100 Teile E-SBR und 75 Teile Ultrasil 7000 und sämtliche Zuschlagstoffe. ( H -EPB )

Beispiel IV

Herstellung eines Fullcompounds in Pulverform auf Basis E-SBR, Kieselsäure und Zuschlägen

35 [0071] Unter Rühren wird eine stabile Dispersion aus 12 kg Ultrasil 7000, 0,98 kg Si 69, 0,6 kg ZnO aktiv, 120 g Marlipal 1618/25, 0,3 kg Schwefel mit 108 L VE-Wasser hergestellt. Ebenso wird eine Öl-Lösung aus 5 kg Öl, 0,2 kg Stearinsäure, 0,3 kg 6 PPD, 0,2 kg Protector G 35, 0,3 kg CBS und 0,4 kg DPG hergestellt und auf 75°C erhitzt. Die Öl-Lösung wird mit 95,69 kg einer 20,9%igen E-SBR Latex Emulsion unter intensivem Rühren vermischt. Im Anschluß gibt man die oben genannte stabile Dispersion zum Latex-Öl-Gemisch. Durch Zugabe einer ca. 10%igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lsg. wird der pH-Wert auf einen Wert von 7 abgesenkt. Nach Absenkung des pH-Wertes auf 7 setzt man nochmals eine stabile Dispersion aus 3 kg Ultrasil 7000, 240g Si 69, 40g Marlipal und 27 L VE-Wasser zu. Nach dem man die Dispersion zugesetzt hat, senkt man den pH-Wert weiter auf 5,5 mittels  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ab. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1%. Das pulverförmige Fertigprodukt enthält 100 Teile E-SBR und 75 Teile Ultrasil 7000 und sämtliche Zuschlagstoffe. ( F- EBP IV )

Beispiel V

50 Herstellung eines Fullcompounds in Pulverform auf Basis NR/E-SBR, N234 und Zuschlägen

[0072] Unter Rühren wird zunächst eine stabile Dispersion aus 6,0 kg N234, 0,6 kg ZnO aktiv, 100 g Marlipal 1618/25, 0,4 kg Schwefel, und 0,06 kg MBTS mit 126,6L VE-Wasser hergestellt. Ebenso wird eine Öl-Lösung aus 2,4 kg Öl, je 0,4 kg Stearinsäure und 6 PPD, 0,2 kg TMQ, 0,2 kg Protector G 35, 0,24 kg TBBS hergestellt und auf 75°C erhitzt. Die Öl-Lösung wird mit je 47,85 kg einer 20,9%igen NR und einer 20,9%igen E-SBR Latex Emulsion unter intensivem Rühren vermischt. Im Anschluß gibt man die oben genannte stabile Dispersion zum Latex-Öl-Gemisch. Der pH-Wert des Gemisches wird anschließend durch Zugabe einer ca. 10%igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lsg. auf einen Wert von 7,0 abgesenkt ( Beginn der Fällung ). Bei diesem pH-Wert wird die Fällung unterbrochen und man setzt nochmals eine sta-

bile Dispersion aus 4 kg N 234 und 96,0 L VE-Wasser dem Reaktionsgemisch zu. Diesem Verfahrensschritt folgt eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 6,0 mittels Zugabe weiterer  $Al_2(SO_4)_3$  - Mengen. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1%. Das pulverförmige Fertigprodukt enthält 100 Teile E-SBR und 50 Teile N234 und sämtliche Zuschlagsstoffe. ( F-EPB V )

5

### Die erfindungsgemäßen Produkte in der Gummianwendung

#### [0073]

10	Europrene 1552	Styrol-Butadien Kautschuk mit 19% Styrolgehalt (Enichem)
	Europrene N 5564	Ballen-Masterbatch bestehend aus Europrene 1552 / N234 / Öl im Verhältnis 100:52:10 (Enichem)
	RSS 1	Naturkautschuk (Ribbed Smoked Sheet) H-EPB I Erfindungsgemäßer Halb-Compound (Pulverkautschuk) bestehend aus 100 Teilen SBR 1552, 48 T. N234, 11 T. Öl, 5 T. ZnO, 1 T. Stearinsäure, 1 T. 6PPD, 1 T. TMQ, 3 T. Harz
15	F-EPB II	Erfindungsgemäßer Full-Compound zusammengesetzt wie H-EPB I und zusätzlich 1,6 T. TBBS, 0,2 T. MBTS, 1,6 T. Schwefel
	H-EPB III	Erfindungsgemäßer Halb-Compound (Pulverkautschuk) bestehend aus 100 Teilen E-SBR, 75 T. Ultrasil 7000, 6,1 T. Si69, 3 T. ZnO, 25 T. Öl, 1 T. Stearinsäure, 1,5 T. 6PPD, 1 T. Wachs
20	F-EPB IV	Erfindungsgemäßer Full-Compound zusammengesetzt wie H-EPB III und zusätzlich 1,5 T. CBS, 2 T. DPG, 1,5 T. Schwefel
	F-EPB V	Erfindungsgemäßer Full-Compound Pulverkautschuk bestehend aus 50 Teilen NR, 50 Teile SBR, 50 T. N234, 12 T. Öl, 3 T. Zinkoxid, 2T. Stearinsäure, 2T. 6PPD, 1T. TMQ, 1T. Wachs, 1,2 T. TBBS, 0,3 T. MBTS, 2 T. Schwefel
25	6PPD	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylen diamin
	Ultrasil 7000 Gr	Dispersionsverbesserte Reilenkieselsäure (N <sub>2</sub> -Oberfläche ca. 180m <sup>2</sup> /g) (Degussa AG)
	TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin
	Si69	Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfan
	TBBS	N-tert. Butyl-2-benzthiazylsulfenamid
30	MBTS	Dibenzothiazyldisulfid
	Enerthene 1849-1	aromatischer Weichmacher (BP)
	DPG	Diphenylguanidin
	CBS	Benzothiazyl-2-cydohexylsulfenamid
	E - SBR 1500	Emulsions - Styrolbutadienlatex mit 23,5 % Styrolgehalt
35	ZnO aktiv	Zinkoxid mit einer Oberfläche von 45 m <sup>2</sup> /g
	Marlipal 1618/25	Emulgator : Fettalkoholpolyethylen - glykolether (Hüls AG)
	Rhenosin C 90	Verstärkerharz
	Protector G 35	Ozonschutzwachs
	N 234	Ruß, N <sub>2</sub> -Oberfläche 125 m <sup>2</sup> /g

40

### Gummitechnische Prüfmethoden

#### [0074]

45	Zugversuch an Stab	DIN 53 504
	Shore Härte	DIN 53 505
	Modul 100%	DIN 53 504
	Modul 300%	DIN 53 504
	Bruchdehnung	DIN 53 504
	Bruchenergie	DIN 53 504
	Ball Rebound	ASTM D5308
50	$D_{max} - D_{min}$	DIN 53 529
55		

## EP 1 010 718 A1

Beispiel A Vergleich des gummitechnischen Wertebildes eines Halb-Compounds ( H-EPB I ) gegen eine konventionell hergestellte Standardmischung

### a) Rezeptur

Mischung	1 [phr]	2 [phr]
Europrene 1552	100	-
H-EPB I	-	171*
N234	52	-
ZnO RS	5	-
Stearinsäure	1	-
Enerthene 1849-1	10	-
6 PPD	1	-
TMQ	1	-
Rhenosin C 90	3	-
TBBS	1,6	1,6
MBTS	0,2	0,2
Schwefel	1,6	1,6

\* Die Bestandteile des Grundbatches  
befinden sich im Pulverkautschuk

### b) Mischverfahren

#### 35 1. Stufe

[0076]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1:1; Stempel 5,5 bar		
Mischung	1	2
Füllgrad	0,55	
RPM	50	
Durchflußtemperatur [°C]	60	
0 - 0,5'	SBR 1552	Stufe entfällt
0,5 - 1,5'	Ruß, Öl, ZnO, Stearinsäure, 6 PPD, TMQ, Harz	
1,5'	Säubern	
1,5 - 3'	Mischen und ausstoßen Ausstoßtemperatur ~ 140°C	

2. Stufe

[0077]

5

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Fraktion 1:1; Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,55; Durchflußtemperatur 60°C			
0 - 1,5' 1,5'	Batch Stufe 1, Beschleuniger, Schwefel Ausstoßen	0 - 0,5' 0,5 - 1,5'	H-EPB I als Pulver, Beschleuniger, Schwefel Mischen und Ausstoßen

c) Vulkanisatdaten

15

[0078]

20

Vulkanisationstemperatur : 165 °C  
 Vulkanisationszeit : 15 min

25

Mischungsnummer	1	2
Zugfestigkeit [MPa]	21,3	21,5
Modul 100% [MPa]	1,8	1,9
Modul 300% [MPa]	9,4	10,0
Bruchdehnung [%]	500	490
Bruchenergie [J]	134	138
Shore-A-Härte	66	66

35 [0079] Die Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, ohne Verlust an späterer gummitechnischer Leistung, neben Polymer und Füllstoff weitere Mischungsbestandteile während der Herstellung des Pulverkautschukes beizufügen. Es gelingt hierdurch u.a. die energieaufwendige 1 Mischstufe einzusparen.

40 Beispiel B Vergleich des gummitechnischen Wertebildes eines Full-Compounds ( F-EPB II ) gegen eine konventionell hergestellte Standardmischung ( Ballen-Masterbatch, rußgefüllt )

45

50

55

## a) Rezeptur

[0080]

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Mischung	1 [phr]	2 [phr]
Europrene N5564	162	-
F-EPB II	-	174
ZnO RS	5	-
Stearinsäure	1	-
6 PPD	1	-
TMQ	1	-
Rhenosin C90	3	-
TBBS	1,6	-
MBTS	0,2	-
Schwefel	1,6	-

\*Alle Mischungsbestandteile befinden  
sich im Pulverkautschuk

## b) Mischverfahren

## 1. Stufe

[0081]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Fraktion 1:1; Stempel 5,5 bar		
Mischung	1	2
Füllgrad	0,55	
RPM	50	
Durchflußtemperatur [°C]	60	
0 - 0,5'	Europrene N5564	Stufe entfällt
0,5 - 1,5'	ZnO, Stearinsäure, 6 PPD, TMQ, Harz	
1,5'	Säubern	
1,5 - 3'	Mischen und ausstoßen Ausstoßtemperatur ~ 140°C	

2. Stufe

[0082]

5

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Fraktion 1:1; Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,55; Durchflußtemperatur 60°C			
0 - 1,5' 1,5'	Batch Stufe 1, Beschleuniger, Schwefel Ausstoßen	0 - 0,5' 0,5 - 1,5'	F-EPB II als Pulver, Beschleuniger, Schwefel Mischen und Ausstoßen

c) Vulkanisatdaten

15

[0083]

20

Vulkanisationstemperatur : 165°C  
 Vulkanisationszeit : 15 min

25

30

Mischungsnummer	1	2
Zugfestigkeit [MPa]	21,6	20,8
Modul 100% [MPa]	1,8	1,8
Modul 300% [MPa]	8,7	8,8
Bruchdehnung [%]	530	510
Bruchenergie [J]	159,8	152,8
Shore-A-Harte	66	65
Ball Rebound	40,6	40,1

35

[0084] Das Eigenschaftsbild des Full-Compounds macht deutlich, daß Chemikalien, die ansonsten in einem energieaufwändigen Mischprozeß in das Polymer eingearbeitet werden müssen, ohne Verlust an Wirksamkeit, während der Produktion des Produktes hinzugefügt werden können. Man erhält hierdurch extrudierbare Fertigmischungen, ohne ein herkömmliches Mischaggregat (z.B. Innenmischer, Walze) einsetzen zu müssen.

40

Beispiel C Vergleich des gummitechnischen Wertebildes eines kieselsäuregefüllten Halb-Compounds (H-EPB III) gegen eine konventionell hergestellte Standardmischung

45

50

55

## a) Rezeptur

[0085]

Mischung	1 [phr]	2 [phr]
E-SBR 1500	100	-
Ultrasil 7000 Gr.	75	-
H-EPB III	-	213,6
Si 69	6,1	-
Enerthene 1849-1	25	-
ZnO RS	3	-
Stearinsäure	2	-
6 PPD	1,5	-
Protector G 35	1	-
CBS	1,5	1,5
DPG	2	2
Schwefel	1,5	1,5

\* Alle Ingredienzen des Grundcompounds sind im Pulverkautschuk während dessen Herstellung beigefügt worden.

## b) Mischverfahren

## 1. Stufe

[0086]

Innenmixer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Fraktion 1:1; Stempel 5,5 bar				
Mischung		1	2	
Füllgrad		0,55	0,6	
RPM		50	40	
Durchflußtemperatur [°C]		60	60	
0 - 0,5'	E-SBR 1500	0 - 1'	H-EPB III	
0,5 - 1'	1/2 Ultrasil 7000 Gr, 1/2 Si 69, Öl, ZnO, Stearinsäure, Wachs	1 - 2,5'	Mischen und ausstoßen	
1 - 2'	1/2 Ultrasil 7000 Gr, 1/2 Si 69, 6 PPD			
2'	Säubern			
2 - 4'	Mischen und ausstoßen			
	Ausstoßtemperatur ~ 135°C		Ausstoßtemperatur ~ 135°C	

2. Stufe

[0087]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friction 1:1; Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,55; Durchflußtemperatur 60°C	
Beide Mischungen	
0 - 1,5'	Batch Stufe 1, Beschleuniger, Schwefel
1,5'	Ausstoßen

5

10

15 c) Vulkanisatdaten

[0088]

20 Vulkanisationstemperatur : 165°C  
Vulkanisationszeit : 15 min

25

30

Mischungsnummer	1	2
Zugfestigkeit [MPa]	17,7	19,2
Modul 100% [MPa]	1,5	1,5
Modul 300% [MPa]	9,8	9,4
Bruchdehnung [%]	420	520
Bruchenergie [J]	99	146
Shore-A-Härte	73	75

35 [0089] Auch bei kieselsäuregefüllten Mischungen gelingt es ohne Verlust an Wirksamkeit weitere Mischungsbestandteile im Pulverkautschukprozeß beizufügen.

40 Beispiel D Vergleich des gummitechnischen Wertebildes eines kieselsäuregefüllten Full-Compounds ( F-EPB IV )  
gegen eine konventionell hergestellte Standardmischungen

45 a) Rezeptur

[0090]

45

50

55

Mischung	1 [phr]	2 [phr]
E - SBR 1500	100	-
Ultrasil 7000 Gr.	75	-
F-EPB IV	-	219
F-EPB.V	-	-
Si 69	6,1	-
Si 75	-	

EP 1010 718 A1

(fortgesetzt)

Mischung	1 [phr]	2 [phr]
Enerthene 1849-1	25	-
ZnO RS	3	-
Stearinsäure	2	-
6 PPD	1,5	-
Protector G 35	1	-
CBS	1,5	-
DPG	2	-
Schwefel	1,5	-

b) Mischverfahren

1. Stufe

[0091]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1:1; Stempel 5,5 bar			
Mischung	1	2	
Füllgrad	0,55	0,6	
RPM	50	40	
Durchflußtemperatur [°C]	60	60	
0 - 0,5'	SBR 1500	0 - 1'	F-EPB IV
0,5 - 1'	1/2 Ultrasil 7000, 1/2 Si 69, Öl, ZnO, Stearinsäure, Wachs	1 - 2,5'	Mischen und ausstoßen
1 - 2'	1/2 Ultrasil 7000, 1/2 Si 69, 6 PPD		
2'	Säubern		
2 - 4'	Mischen und ausstoßen		Ausstoßtemperatur ~ 135°C
	Ausstoßtemperatur ~ 135°C		

2. Stufe

[0092]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1:1; Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,53; Durchflußtemperatur 60°C	
Beide Mischungen	
0 - 1,5'	Batch Stufe 1, Beschleuniger, Schwefel
1,5'	Ausstoßen

## c) Vulkanisatdaten

[0093]

5 Vulkanisationstemperatur : 165°C  
 Vulkanisationszeit : 15 min

10

Mischungsnummer	1	2
Zugfestigkeit [MPa]	17,7	18,8
Modul 100% [MPa]	1,5	1,5
Modul 300% [MPa]	9,8	10,0
Bruchdehnung [%]	420	490
Bruchenergie [J]	99	131
Shore-A-Härte	73	73

20

[0094] Die Herstellung eines weißen, kieselsäuregefüllten Full-Compounds ist ohne Einbußen an gummitechnischer Leistung im Pulverkautschukherstellprozeß möglich.

25 Beispiel E Vergleich der Daten eines Full-Compounds auf Basis NR/SBR gegen eine konventionell hergestellte Standardmischung

a) Rezeptur

30 [0095]

35

Mischung	1 [phr]	2 [phr]
RSS 1 ML = 70-80	50	
SBR 1500	50	-
F-EPB V	-	176*
N 234	50	-
Enerthene 1849-1	12	-
ZnO RS	3	-
Stearinsäure	2	-
6 PPD	1,5	-
TMQ	1	-
Protector G 35	1	-
TBBS	1,2	-
MBTS	0,3	-
Schwefel	2	-

\* Der Full-Compound enthält alle  
 Besandteile aus Mischung 1.

55

## b) Mischverfahren

## 1. Stufe

5 [0096]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1:1; Stempel 5,5 bar			
	Mischung	1	2
10	Füllgrad	0,55	
15	RPM	50	
20	Durchflußtemperatur [°C]	60	
25	0 - 0,5' 0,5 - 1,5' 1,5' 1,5 - 3'	RSS 1, SBR 1500 Ruß, Öl, ZnO, Stearinsäure, 6 PPD, TMQ, Wachs Säubern Mischen und ausstoßen Ausstoßtemperatur ~ 135°C	Stufe entfällt

## 2. Stufe

30 [0097]

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1:1; Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,55; Durchflußtemperatur 60°C			
	0 - 1,5' 1,5'	0 - 0,5' 0,5 - 1,5'	F-EPB V als Pulver, Beschleuniger, Schwefel
35	Batch Stufe 1, Beschleuniger, Schwefel Ausstoßen		Mischen und Ausstoßen

## c) Vulkanisatdaten

40 [0098]

Vulkanisationstemperatur : 155°C  
Vulkanisationszeit : 20 min

45

50

55

Mischungsnummer	1	2
$D_{max} - D_{min}$	14,4	15,3
Zugfestigkeit [MPa]	18,2	18,5
Modul 300% [MPa]	9,4	9,3
Bruchdehnung [%]	460	460
Bruchenergie [J]	107	104
Shore-A-Härte	63	64

[0099] Das Eigenschaftsbild des Fullcompounds macht deutlich, daß alle Chemikalien der Das Eigenschaftsbild des Fullcompounds Standardmischung 1 bereits im Pulverkautschukprozeß dem Produkt beigefügt werden können. Es ist keine Einbuße im gummitechnischen Wertebild zu beobachten.

## 5 Patentansprüche

## 1. Feinteiliges Kautschukpulver (Pulverkautschuk), das

10 a) eine Kautschukmatrix enthält und zusätzlich rubber

black filler

15 b) einen oder mehrere der aus der Kautschukindustrie bekannten weißen und/oder schwarzen Füllstoffe, ~~if necessary~~ gegebenenfalls mit einer oder mehreren der Organosiliciumverbindungen der Formeln (I), (II) oder (III) modifi-  
organosilicon modified

20 c) einen oder mehrere der zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten bekannten Zusätze rubber vulcanizing agent

## 25 2. Kautschukpulver gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß er eine oder mehrere der folgenden in den Zusätzen in den für die Verarbeitung zum Vulkanisat üblichen Men-  
gen enthält:

30 a) Zinkoxid und/oder Zinkstearat,

b) Stearinsäure,

c) Polyalkohole,

d) Polyamine,

e) Harze, Wachse, Weichmacheröle,

f) Alterungsschutzmittel,

g) gegebenenfalls Flammenschutzmittel,

h) gegebenenfalls Vulkanisationsbeschleuniger,

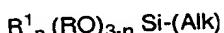
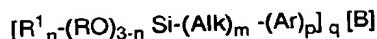
35 i) gegebenenfalls Schwefel, insbesondere mit einer oberflächen-aktiven Substanz modifiziert,

wobei die Feststoffe in dem Kautschukpulver bevorzugt in einer Korngröße  $\leq 50 \mu\text{m}$  vorliegen.

## 35 3. Kautschukpulver gemäß Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie Füllstoffe enthalten, die mit Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) modifi-  
ziert sind,



oder



45 in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NR<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -S<sub>x</sub>- (wenn q = 2)

50 R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest,  
wobei alle Rest R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,  
bevorzugt eine Alkylgruppe,

55 R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

5 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

10 x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

15 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

4. Verfahren zur Herstellung feinteiliger, füllstoffhaltiger Kautschukpulver durch Ausfällen aus wasserhaltigen Mischungen, die gegebenenfalls mit Organosiliciumverbindungen modifizierten, feinteilige(n) Füllstoff(e); (Ruß und/oder silikatischer Füllstoff) wasserlösliche Salze eines Metalls der Gruppen IIa, IIb, IIIa und VIII des periodischen Systems der Elemente und einen Kautschuklatex oder die wäßrige Emulsion einer Kautschuklösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels enthalten, das dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ≥50 Gew.-% aber weniger als 100 Gew.-% des feinteiligen Füllstoffs, bevorzugt in Form einer wäßrigen Suspension mit einem Gehalt von 2 bis 15 Gew.-% in Wasser, gegebenenfalls mit einer der für die Modifizierung der Füllstoffoberfläche vorgesehenen Menge einer oder mehrerer der Organosiliciumverbindungen gemäß den Formeln (I), (II) oder (III) in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, und/oder ≥50 Gew.-% aber weniger als 100 Gew.-% einer zumindest zum Teil mit einer oder mehreren der Organosiliciumverbindungen (Formeln (I), (II) oder (III)) an der Oberfläche modifizierten Füllstoffs insbesondere in Gegenwart eines Emulgators mit einem Kautschuklatex oder einer wäßrigen Emulsion einer Kautschuklösung vermischt und den pH-Wert der Mischung auf einen Wert im Bereich von 7,5 bis 6,5, insbesondere durch Zusatz einer Lewis-Säure, absenkt (erste Stufe).

25 b) den restlichen Anteil (Splitting Anteil) der oben genannten feinteiligen Füllstoffe, gegebenenfalls mit der zur Modifizierung der Füllstoffoberfläche vorgesehenen Restmenge an Organosiliciumverbindungen der Formeln (I), (II) oder (III), in Form einer Suspension zusetzt, den pH-Wert auf einen Wert im Bereich <6,5 bis ~5, bevorzugt ~5,5 absenkt, so daß der in der Mischung befindliche Kautschuk zusammen mit dem Füllstoff vollständig ausfällt (zweite Stufe),

30 c) den ausgefällten Feststoff mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt,

35 d) ihn gegebenenfalls wäscht und

e) trocknet.

40 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Gesamtanteil von ≥ 80 Teilen Füllstoff phr 1 bis 10 Teile dieser Menge als restlichen Anteil in der zweiten Stufe zusetzt.

45 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Gesamtanteil von ≥ 80 Teilen Füllstoff phr 10 bis 20 Teile dieser Menge als restlichen Anteil in der zweiten Stufe zusetzt.

50 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Ruß mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 9 µm einsetzt.

55 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den weißen Füllstoff (gefällte Kieselsäure) zumindest zum Teil in Form eines salzfrei gewaschenen Filterkuchens einsetzt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man vor der Ausfällung der Kautschukpulver der Suspension/Emulsion weitere der üblichen Verarbeitungs-  
und/oder Vulkanisationshilfsmittel,a) bis i), wie sie in Anspruch 2 genannt werden, zusetzt, mit der Maßgabe, daß  
die Teilchengröße der zugesetzten festen Bestandteile  $<50 \mu\text{m}$  beträgt, bevorzugt  $<10 \mu\text{m}$ .  
5

10. Verfahren gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die eines oder mehrere der genannten Verarbeitungs- und/oder Vulkanisationshilfsmittel enthaltende  
Füllstoffsuspension vor dem Zusatz der Kautschukkomponente durch ein Mahlwerk schickt.  
10

11. Verfahren gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man Zinkoxid mit einer Oberfläche zwischen 20 und  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  mit der Füllstoffsuspension vermischt und in der  
ersten Stufe zusetzt.  
15

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen oder mehrere der Bestandteile a) bis i) aus Anspruch 2 mit der Latexemulsion bzw. Kautschuklö-  
sung oder der Füllstoffsuspension vermischt und dann in der ersten Stufe, die so hergestellte Latexemulsion bzw.  
Kautschuklösung mit der so hergestellten Füllstoffsuspension vermischt.  
20

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die (den) Vulkanisationsbeschleuniger mit dem die oben genannten Zusätze (a bis g) enthaltenden Kau-  
tschukpulver vermischt oder in einem mit dem Kautschuk verträglichen Öl suspendiert oder gelöst auf das Kau-  
tschukpulver aufsprüht.  
25

14. Verfahren gemäß Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man mit dem Vulkanisationsbeschleuniger zusätzlich Schwefel einsetzt.  
30

15. Verwendung der pulverförmigen füllstoffhaltigen Kautschukpulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung  
vulkanisierbarer Kautschukmischungen.  
35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 3062

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Telle	Bereit Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (B2/CL7)
P, X	DE 198 16 972 A (PKU PULVERKAUTSCHUK UNION GMBH) 11. November 1999 (1999-11-11) * Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 38; Ansprüche * US 4 073 755 A (BERG GERHARD ET AL) 14. Februar 1978 (1978-02-14) * Ansprüche 1,7,8,21,22 *	1-3,7,8, 13-15	C08J3/215 C08L21/00 C08K9/06
X	US 3 654 218 A (CLAS WILLI ET AL) 4. April 1972 (1972-04-04) * Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 22; Ansprüche *	1,2	
D, A	DE 37 23 213 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 26. Januar 1989 (1989-01-26)	1,4	
A	EP 0 824 131 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 18. Februar 1998 (1998-02-18) * Anspruch 1 *	3	
A	EP 0 442 143 A (DEGUSSA) 21. August 1991 (1991-08-21) * Anspruch 1 *	3	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (B2/CL7)			
			C08J C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	16. März 2000		Van Humbeeck, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Überlagerung P : Zwischenzitate	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht werden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument B : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 3062

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

16-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19816972	A	11-11-1999	WO 9954397 A	28-10-1999
US 4073755	A	14-02-1978	DE 2439237 A AU 8404375 A BE 832486 A BR 7505215 A CA 1057881 A DD 119427 A ES 440251 A FR 2281947 A GB 1514827 A IT 1041209 B JP 1218150 C JP 51049240 A JP 58050257 B MY 13682 A NL 7509766 A, B, RO 69583 A ZA 7505195 A	26-02-1976 24-02-1977 16-02-1976 03-08-1976 03-07-1979 20-04-1976 01-03-1977 12-03-1976 21-06-1978 10-01-1980 17-07-1984 28-04-1976 09-11-1983 31-12-1982 18-02-1976 15-08-1980 25-08-1976
US 3654218	A	04-04-1972	DE 1795222 A FR 2017020 A GB 1269536 A NL 6912849 A, B	09-03-1972 15-05-1970 06-04-1972 26-02-1970
DE 3723213	A	26-01-1989	JP 1033101 A JP 2633913 B US 4788231 A	03-02-1989 23-07-1997 29-11-1988
EP 0824131	A	18-02-1998	BR 9704275 A CA 2208712 A JP 10087891 A	22-12-1998 15-02-1998 07-04-1998
EP 0442143	A	21-08-1991	DE 4004781 A AT 98662 T CA 2036488 A CN 1054089 A, B DE 59003893 D DK 442143 T ES 2062288 T JP 5017705 A MX 173875 B US 5116886 A	22-08-1991 15-01-1994 17-08-1991 28-08-1991 27-01-1994 18-04-1994 16-12-1994 26-01-1993 07-04-1994 26-05-1992

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)